

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **10-176065**(43)Date of publication of application : **30.06.1998**

(51)Int.Cl.

C08J 3/16**C08L101/00**(21)Application number : **08-336780**(71)Applicant : **DAINIPPON INK & CHEM INC**(22)Date of filing : **17.12.1996**(72)Inventor : **YANAGIDA TAKUMI****(54) PRODUCTION OF SPHERICAL POLYMER FINE POWDER**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a simple method by which spherical resin particles can stably be obtained.

SOLUTION: This method for producing crystalline spherical fine powder comprising the following steps (A) to (C): (A) adding (b) other one or more thermoplastic polymers to (a) a finely powdered crystalline thermoplastic polymer, melt kneading the resultant mixture, providing a resin composition having a structure so that the polymer (a) may be a dispersed phase (island) and the other polymers (b) may be a matrix (sea), (B) washing the prepared resin composition with (c) a solvent and under conditions without dissolving the polymer (a) but dissolving the polymers (b) and (C), removing the solvent (c) from the mixture of the polymer (a) with the solvent (c) and thereby affording the spherical fine powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the spherical polymer impalpable powder characterized by consisting of (**) of a degree - (Ha) a process.

(b) Add one or more kinds of other thermoplastic polymers (b) to the impalpable-powder-ized thermoplastic polymer (a), carry out melting kneading, and obtain a resin constituent with sea island structure from which a polymer (a) serves as a dispersed phase (island), and other polymers (b) serve as a matrix (sea).

(b) Wash on a solvent (c) and conditions which a polymer (a) does not dissolve this resin constituent, but other polymers (b) dissolve.

(c) From the mixture of a polymer (a) and a solvent, remove this solvent (c) and obtain spherical impalpable powder.

[Claim 2] The manufacture approach of the spherical polymer impalpable powder according to claim 1 characterized by a thermoplastic polymer (a) being a crystalline polymer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of spherical thermoplasticity polymer impalpable powder.

[0002]

[Description of the Prior Art] Various approaches as the manufacture approach of a thermoplastic polymer particle are learned. For example, the thing for which the approach of carrying out the polymerization of the polymerization nature monomer to the shape of a particle, the c spray-drying method, and d polymer are cooled after dissolving in a solvent using special polymerization methods, such as the mechanical grinding method using a ball mill, a jet mill, etc., b emulsion polymerization, a nonaqueous distribution polymerization, a seed emulsion polymerization, and a suspension-polymerization method, at the elevated temperature more than the glass transition point and melting point How to deposit a polymer by carrying out addition mixing of the solvent which is a poor solvent of this polymer and has compatibility in the solvent of this polymer after dissolving the approach and e polymer to which crystallization of the polymer is carried out in a solvent, f) Are the poor solvent of this polymer and addition mixing of the solution obtained by dissolving a polymer in a solvent is carried out into the solvent of immiscible nature at this solvent. How to remove the solvent in these dispersion liquid and take out a polymer, after making it agitate strongly and considering as a distributed condition, g) The chemical grinding method for depositing it, after making the solution obtained by dissolving a polymer in a solvent dissolve polymers, such as an approach of dispersing an organic solvent and obtaining a polymer, in a solvent, agitating after adding under churning of the water which the emulsifier contained and emulsifying to O/W emulsion etc. is mentioned.

[0003] In the approach of Above a—g, f and g are mentioned as an approach by which comparatively spherical polymer impalpable powder is obtained, and it is indicated by JP,61-28688,B, JP,62-1728,A, JP,62-32124,A, etc. about f law, and is indicated by JP,7-47643,B etc. about g law.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, a thermoplastic polymer — a — carrying out spherical atomization in mechanical grinding of law — difficult — moreover, b—e — also in law, it is difficult to obtain the spherical particle inferior to repeatability — etc. — it had the problem.

[0005] Moreover, in order to obtain spherical impalpable powder with small that the adjustment conditions of churning are complicated and particle diameter, it is necessary to make polymer solution viscosity remarkably low, and in f law, it has faults, such as a difficult thing, that it is necessary to use an organic solvent so much especially and that the viscosity of a polymer solution obtains a spherical particle substantially remarkably highly in the thermoplastic polymer which is adapted for this invention.

[0006] Furthermore, the thing for which a water-soluble polymer cannot be used in g law, Moreover, the application to engineering plastics, thermoplastic elastomer, etc. with low solubility to that the solvent which carries out compatible to water (it dissolves in water) cannot be used, and various solvents g) it is impossible to obtain a polymer solution 100 degrees C [which is the conditions of law] or less, or It was that by which a part of polymer which can be carried out is limited to amorphous polymer etc. by reasons more difficult than problems — the emulsified liquid with which a lot of solvents will be needed with emulsified liquid even if possible, and a spherical particle is not obtained is not obtained — occur.

[0007] As mentioned above, about a thermoplastic polymer, especially the high crystalline polymer of solvent resistance, it is in a difficult situation for it to be stabilized and to still obtain a spherical particle. This invention

relates to the approach of manufacturing the spherical particle of such a thermoplastic polymer.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, it finds out that the spherical particle of the thermoplastic polymer made into the purpose by the approach of having the next configuration is obtained, and came to complete this invention. That is, this invention offers invention which performs the following process in the sequence concerned.

[0009] (b) Add one or more kinds of other thermoplastic polymers (b) to the impalpable-powder-ized thermoplastic polymer (a), carry out melting kneading, and obtain a resin constituent with sea island structure from which a polymer (a) serves as an island and other polymers (b) serve as the sea.

(b) Wash on a solvent (c) and conditions which a polymer (a) does not dissolve this resin constituent, but other polymers (b) dissolve.

(c) Obtain spherical impalpable powder by removing this solvent (c) from the mixture of a polymer (a) and a solvent, and performing classification processing before and after solvent removal if needed.

[0010] In addition, in the resin constituent which consists of the polymer (a) and polymer (b) in this invention, a polymer (a) serves as a dispersed phase and a polymer (b) serves as a matrix phase. In this invention, this dispersed phase is called an island and a matrix phase is called the sea.

[0011] The thermoplastic polymer (a) used for this invention That to be the polymer of the direction which should be carried out [impalpable powder]-izing, and what is necessary is just what is not fundamentally dissolved in the solvent (c) later mentioned in the washing conditions of the above-mentioned process (**)
substantially specifically Polyimide, polyethylene, polypropylene, polystyrene, a styrene butadiene copolymer, A polyamide, a polycarbonate, polyphenylene oxide, a polyphenylene sulfide, Pori Sall John, a polyether ape phon, polyarylate, polyacetal, A polyether ketone, a polyether ether ketone, polybutylene terephthalate, Although polybutylene naphthalate, polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, a liquid crystal polymer, polyamidoimide, polyether imide and those denaturation objects, a copolymer, and mixture are mentioned, it is not limited to these.

[0012] When the solvent resistance of the impalpable powder which consists of the thermoplastic (polymer a) particle aggregate finally acquired is taken into consideration, in these polymers, a crystalline polymer is desirable and polyethylene, polypropylene, a polyphenylene sulfide, polybutylene terephthalate, polybutylene naphthalate, polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, etc. are especially desirable.

[0013] It is necessary to dissolve in the solvent (c) later mentioned in the washing conditions of the above-mentioned process (**) and, and other thermoplastic polymers (b) used for this invention need to be a thermoplastic polymer (a) and incompatible.

[0014] In this invention, with incompatible, with a macro level, even if it seems to be mixed, with a molecular level, it is mixed completely and no carry out [there are a polymer (a) and a polymer (b) and] thing semantics. When compatible (a), i.e., a polymer, and a polymer (b) are completely mixed with the molecular level, a solvent (c) cannot extract a polymer (b) easily. All conditions other than this condition are named generically, and it is called incompatible. In this invention, the resin constituent whole [all] which consists of a polymer (a) and a polymer (b) does not need to be incompatible, and the incompatible part should just be contained. In this invention, an immiscible polymer (a) and (b) also include the condition of dissolving with the compatibilizer although it does not go to compatible in the condition of calling it incompatible.

[0015] As a polymer (b), specifically Polyimide, polyethylene, Polypropylene, polystyrene, a styrene butadiene copolymer, a polyamide, A polycarbonate, polyphenylene oxide, a polyphenylene sulfide, Pori Sall John, a polyether ape phon, polyarylate, polyacetal, A polyether ketone, a polyether ether ketone, polybutylene terephthalate, Although polybutylene naphthalate, polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, a liquid crystal polymer, polyamidoimide, polyether imide and those denaturation objects, a copolymer, and mixture are mentioned, it is not limited to these.

[0016] Moreover, these thermoplastic polymers (b) are suitably chosen by the class of thermoplastic polymer (a), after taking into consideration the melt viscosity in the melting point, softening temperature, and kneading temperature, and compatibility.

[0017] If each is chosen so that a polymer (a) and a polymer (b) may serve as incompatible, the resin constituent which carried out melting kneading of them will come to present the sea island structure by which the polymer (a) dispersed phase was formed in the matrix phase which consists of a polymer (b).

[0018] As a polymer (a) which forms sea island structure easily comparatively here, and a combination of (b), the following pairs are mentioned, for example. The following polymers in 1-4 (a) are the examples of a typical

crystalline polymer.

[0019]

[Table 1]

表 1

	ポリマー (a)	ポリマー (b)
1	ポリブチレンテレフタレート	ポリブチレン
2	ポリフェニレンスルファイト	ポリブチレン
3	酸変性ポリブチレン	ポリブチレンテレフタレート
4	ナイロン-6, 6	ポリスチレン
5	ポリフェニレンエーテル	ポリアクリル酸
6	スチレンブタジエンラバー	ポリアクリル酸

[0020] In the washing conditions of the above-mentioned process (*), the solvent (c) used for this invention will not be limited, especially if it seems that a thermoplastic polymer (a) is not dissolved but other thermoplastic polymers (b) are dissolved. As for a solvent (c), it is desirable that it is what dissolves a polymer (b) alternatively. Specifically For example, a water; methanol, ethanol, propanol, isopropanol, Alcohols, such as benzyl alcohol; Organic-acids; acids, such as carboxylic acids, such as formic acid, an acetic acid, and a propionic acid, and a phenol, Alkali, the water solution and the alcoholic solution containing other electrolytes; A pentane, Hydrocarbons, such as a hexane, a heptane, a cyclohexane, the petroleum ether, benzene, and a xylene; A methylene chloride, Chloroform, a dichloroethane, a dichloroethylene, trichloroethane, Halogenated hydrocarbon, such as a trichloroethylene, a carbon tetrachloride, and alpha-chloronaphthalene; Diethylether, Ether, such as diphenyl ether and an anisole; Ethyl acetate, butyl acetate, Ester, such as gamma-butyrolactone; An acetone, a methyl ethyl ketone, Ketones, such as methyl isobutyl ketone; Formaldehyde, an acetaldehyde, Aldehydes and the water solutions of those, such as propionaldehyde; Triethylamine, Amines, such as benzylamine, an aniline, dimethylacetamide, N-methyl pyrrolidone, N-cyclohexyl pyrrolidone, N-methyl caprolactam, a pyridine, a pyrrolidine, and a piperidine, and amides; in addition to this, such mixture, such as dimethyl sulfoxide, is mentioned. Moreover, a solid monomer, oligomer, the polymer of a biphenyl, diphenylsulfone, and a polytetramethylene ether glycol, etc. are [that a solvent here should just be what flows in the washing conditions of the above-mentioned process (Ha)] usable in ordinary temperature.

[0021] It is suitable for a solvent (c) also from the point of the productivity of polymer (a) impalpable powder to be able to dissolve a polymer (b) by high concentration more at low temperature, and to use that with which the amount used is more little and can be managed in what is a low-boiling point or high vapor pressure from the point which can carry out the atony sum of the conditions of washing process (*) mentioned later as it is simpler.

[0022] A suitable solvent (c) can be easily chosen, if a polymer (b) is mixed to it, and required and heating etc. will be carried out. although the suitable solvent (c) is selectable suitably by the class of polymer (b) — a polymer (b) — the case of acrylic resin — a methyl ethyl ketone, an acetone, ethyl acetate, etc. — the case of polyalkylene terephthalate — isopropyl alcohol, butyl alcohol, benzyl alcohol, etc. — the case of polyolefine — the case of polystyrene, such as toluene and a xylene, — the case of toluene and polyacrylic acid — lower alcohol — each — it is suitable.

[0023] It is the most desirable if the bad influence to toxicity or an environment can choose further as a solvent (c) not only in consideration of the above mentioned conditions but in consideration of the lowest possible point. When dealing with a solvent in large quantities, it is good to collect as a closed system as much as possible.

[0024] In this invention, first, by process (**), melting kneading of a polymer (a) and the (b) is carried out, and the resin constituent of sea island structure is prepared. Although it can check easily, whether a resin constituent presents sea island structure makes the following engineering perspectives a scale, for example, and selection of conditions is [that what is necessary is just to carry out melting kneading of them suitably] possible for it.

[0025] Although the weight ratio of thermoplastic polymer (a)/(b) used for this invention is based also on the specific gravity of each polymer, it is desirable to be referred to as 5 /95 – 80/20, and it is more desirable to be referred to as 10 /90 – 70/30. If a weight ratio becomes smaller than 5/95, since the yield of the spherical particle polymer made into the purpose will become small, if it becomes conversely larger than 80/20, it becomes and is not [that the sea island structure which makes a thermoplastic polymer (a) an island is hard to be obtained] desirable preferably.

[0026] Especially the melt viscosity ratio of both the polymers in the conditions at the time of melting kneading of process (b) of this invention is not restricted about the thermoplastic polymer (a) used for this invention, and (b). However, when the weight ratio of a polymer (a) and (b) is in the range of 70 /30 – 80/20, as for the melt viscosity ratio of both the polymers in the conditions at the time of melting kneading of process (b) of this invention, it is desirable that it is 1/1 or more, and it is 3/1 or more more preferably. That is, generally the one higher than the melt viscosity of a thermoplastic polymer (b) of the melt viscosity of the thermoplastic polymer under these conditions (a) is desirable. However, when controlling polymer particle diameter, this melt viscosity ratio may be reversed intentionally.

[0027] melting kneading of process (b) of this invention — a batch type and continuous system — which approach may be used and a 1 shaft extruder, a twin screw extruder, etc. which may be carrying out vent ** are preferably used with continuous system, such as Brabender, at a batch type. Of course, it precedes performing process (b) and preliminary mixing of both the polymers may be carried out in the condition which the heat history does not require, for example, ordinary temperature.

[0028] In process (b) of this invention, kneading of both polymers is performed in the state of melting. About +5–50 degrees C of minimum temperature which generally fulfills these conditions although it is necessary to be the melting point (when it to have the melting point) of both the thermoplastic polymer (a) to be used and (b) or temperature higher (when it not to have the melting point) than glass transition temperature and there is temperature for which it was suitable with the combination of each polymer of this melting kneading temperature are desirable. If melting kneading temperature is too high, the polymer of one side or both may cause a pyrolysis, and is not desirable. If required in order to prevent the pyrolysis of the polymer which has lower decomposition temperature as much as possible, when the temperature gradient of the melting point of both polymers or a glass transition point is remarkable and large, an antioxidant etc. can also be included in both polymers. Although especially melting mixing time is not restricted, it is usually 1 minute – 2 hours.

[0029] Thus, the resin constituent which has the obtained sea island structure and which serves as a polymer (a) from (b) is washing process (**) of a degree, and only a polymer (a) is divided into the mixture [real target of the solvent (c) of a polymer (a) and pole small quantity by], and a polymer (b) and mixture with most solvents (c).

[0030] The solvent (c) and conditions of washing process (**) are suitably chosen by the polymer (a) to be used and (b). Usually, it can carry out by agitating the resin constituent of sea island structure in a solvent (c). If required, it is also possible to perform it in the state of pressurization. When the solvent (c) of low-temperature small quantity cannot perform sufficient washing, washing more sufficient in a short time can be performed by increasing the quantity of the amount of the solvent used further, for example, choosing the temperature conditions to which the solubility of the solvent (c) of a polymer (b) becomes higher, increasing the count of washing, or combining them.

[0031] When performing the washing process of process (**) of this invention by the batch type, as for the amount of the solvent (c) to be used, 1 /1 – 100/1 are desirable at a weight ratio with a thermoplastic polymer (b), and 2 /1 – 50/1 are more desirable. Since a thermoplastic polymer (b) cannot fully dissociate if there are few amounts of solvents than this, but great cost is needed for recovery of a solvent preferably when there are more amounts of solvents than this, it is not desirable. However, when the solubility to the solvent (c) of a thermoplastic polymer (b) is low, the amount of solvents can be made [more] than this. Moreover, it is a desirable means in the semantics of raising washing effectiveness to repeat such a washing process twice or more, and to perform it.

[0032] Although especially the washing temperature that is process (**) of this invention is not restricted, it is

temperature to which a thermoplastic polymer (a) does not flow substantially preferably when obtaining a globular form particle. For example, as long as it washes in a proof-pressure container, you may be the temperature more than the boiling point of a solvent (c). Generally, it is more desirable than the melting point (when it has the melting point) or glass transition temperature of a thermoplastic polymer (a) that it is temperature low 10 degrees C or more (when it does not have the melting point). If washing temperature is higher than this, it is not desirable in order that the thermoplastic polymer (a) which carried out spherical atomization may start welding. Although not restricted, washing time amount is usually 3 minutes - 4 hours, and it is chosen so that it may become a short time from this range as much as possible.

[0033] In addition, the washing process of process (b) of this invention may be performed by which approaches, such as a batch type and continuous system.

[0034] Thus, in process (**), although a solvent (c) and mixture with a polymer (a) are obtained, it is common [a solvent (c)] to become pole small quantity as it described above, even if it called it mixture. The solvent (c) solution of a polymer (b) is also obtained by coincidence.

[0035] The impalpable powder with which a solvent (c) is completely removed at the following process (Ha), and the mixture of the polymer (a) and solvent (c) which were obtained in the above-mentioned process (**) consists of a spherical particle of a polymer (a) is obtained.

[0036] Although the solvent removal process of the process (Ha) of this invention is based also on the content of the solvent in said mixture (c), it is performed on the conditions from which a solvent (c) is removed. This process (Ha) consists of separation processes, such as distillation under the filtration through a mesh, a filter cloth, etc., centrifugal separation, ordinary pressure, and reduced pressure, a desiccation process under ordinary pressure and reduced pressure, etc., and although it is good only at the latter desiccation process, these separation process and a desiccation process can be combined, and it can usually perform them.

Moreover, when a thermoplastic polymer (b) remains after this solvent removal process and the property of an original thermoplastic polymer (a) is spoiled, it may return to process (b) again and washing may be repeated.

[0037] process (**) of this invention — the solution of the solvent (c) containing a thermoplastic polymer (b) is obtained for and (Ha) in process. The solution obtained here is suitably divided further into a solvent (c) and a thermoplastic polymer (b) through processes, such as distillation under the filtration through a mesh, a filter cloth, etc., centrifugal separation, ordinary pressure, and reduced pressure. Moreover, reuse of the solvent (c) and the thermoplastic polymer (b) which were separated may be carried out as a thermoplastic polymer which serves as a washing solvent and a sea component, respectively. Moreover, although a thermoplastic polymer (a) is intermingled in a recovery thermoplasticity polymer (b) and each thermoplastic polymer may be intermingled in part in a recovery solvent (c), if it is the range which does not pose a problem in process or in physical properties, it is also possible to use it as it is.

[0038] Furthermore, the solvent (c) used by process (**) is also removable after permuting by the low-boiling point organic solvent and water which do not dissolve a polymer (a) beforehand.

[0039] this invention — the above-mentioned process (**) — although it makes it indispensable to perform — (Ha) in this order, it is only these processes, a degree of sphericity is fully high and particle size distribution can obtain a mono dispersion narrow polymer particle, as long as it is required, it may be made to perform classification processing before and after solvent removal (for example, after termination of process (**)) and before operation of a process (Ha), and/or after process (Ha) termination further.

[0040] namely, process (**) of this invention — as a result, since the thermoplastic polymer (a) of the spherical particle obtained by — (Ha) may contain in part the big and rough particle which is not spherical, it can perform classification processing if needed. the condition dried although this classification processing was performed using a mesh etc., and the condition containing a solvent — it can carry out also in any. Moreover, the residue after being classified is reusable as a raw material for melting kneading again.

[0041] In removing a solvent (c) from the mixture which consists of a polymer (a) and a solvent (c), it is based also on the amount in which a solvent (c) is contained, but the means of hot air drying, reduced pressure drying, a spray dryer, etc. is employable, for example.

[0042] process (**) of this invention — in case — (Ha) is performed, initial-complement addition of the various additives, such as a pigment, a color, an antioxidant, an unguent, an antistatic agent, a plasticizer, and a compatibilizer, may be carried out if needed. It is more desirable to add especially an antioxidant also from a viewpoint of coloring prevention and degradation prevention of the last polymer (a) impalpable powder, and reuse of a thermoplastic polymer (b). A hindered phenol system, a hindered amine system, the Lynn system, a thiol system, etc. are suitably chosen by the class of thermoplastic polymer to be used, and an anti-oxidant

may be used together. Moreover, it is also possible to raise dispersibility and a fluidity by making the end of superfines, such as a silica and an alumina, adsorb or adhere to the front face of the obtained spherical particle.

[0043] In this invention, the particle powder of the thermoplastic globular form polymer (a) of the specific particle diameter of arbitration can manufacture more easily. It is made mean particle diameter and, specifically, can become specific particle diameter in 0.1–500 micrometers. a not much fine ultrafine particle — the inside of atmospheric air — as dust — floating — easy — not much large — an extensive example — a use application — as it is — applying — **** — it is ** and it is useful that it is the above-mentioned range.

[0044] The thermoplastic polymer (a) grain obtained concretely can define whether it is a globular form particle by the practical use degree of sphericity of WADERU. It is the value expressed in the ratio of a diameter of circle with an area equal to a grained projected area, and the minimum diameter of circle circumscribed to the projection image of a particle as the practical use degree of sphericity of WADERU here.

[0045] The practical use degree-of-sphericity measuring method of WADERU is performed as follows, for example. First, on slide glass, a polymer (a) grain is distributed so that a suitable amount, **, and each grain contact or may not lap mutually. These grains are copied out for a scale factor suitable on a CRT screen with a video microscope (product made from KEYENCE). The diameter of circle corresponding to an area equal based on the measured value of projected area is computed.

[0046] On the other hand, photograph projection of this CRT screen is carried out as it is, and it asks for the minimum diameter of circle circumscribed to a grained projection image from a plot. It calculates about 100 grains from which the value of the above-mentioned ratio was chosen at random, and the average is adopted as a degree of sphericity.

[0047] Therefore, the degree of sphericity 1.00 of WADERU means a true ball, and whenever [indeterminate form] will increase as a value becomes small. With [the degree of sphericity of WADERU] 0.75 [or more] generally, it can consider that the particle is a globular form, but as for the degree of sphericity of the polymer (a) grain manufactured by this approach, 0.80 or more values are shown. Therefore, it can be called a globular form particle. The fluidity of particle powder becomes better, so that a degree of sphericity is high.

[0048] On the other hand, standard deviation is mentioned as a characteristic showing dispersion in particle diameter. However, this value cannot be simply compared, when mean particle diameter differs. So, in case dispersion in particle diameter is compared, the value which *(ed) standard deviation with the arithmetic mean value of particle diameter, i.e., relative standard deviation, (coefficient of variation) can be used. Approaching mono dispersion is shown, so that this value is close to 0. Manufacture of a 0.3 or less relative standard deviation particle is possible by this invention approach.

[0049] The spherical particle of the thermoplastic polymer obtained by this invention can be used suitable for the directions of various kinds, such as a coating, a charge of powder coating material, catalyst support, an additive, and cosmetics.

[0050]

[Embodiment of the Invention] Next, the operation gestalt of this invention is explained based on a suitable embodiment. Although the suitable embodiment of this invention can be carried out by combining all the desirable conditions of each technical matter in which it explained to the detail above, specifically, it is as follows.

[0051] the thermoplastic polymer (b) of incompatible different species [it /the thermoplastic polymer (a) of crystallinity first, and] — a (a)/(b) weight ratio — it chooses so that it may be set to =10 /90 – 70/30, and preliminary mixing is carried out in that of the heat history, or the condition of not starting.

[0052] Subsequently, it is process (b) more than [from which melting kneading is carried out [degrees C /of minimum temperature which both a polymer (a) and (b) which both polymers can pyrolyze easily fuse /+5] for 10– 60 minutes in +50 degrees C, and the resin constituent with which a dispersed phase (island) and a polymer (b) have the sea island structure which a polymer (a) becomes from the polymer alloy of a matrix phase (sea) is obtained.] .

[0053] Do not dissolve the resin constituent which is the above-mentioned process (**) and was obtained, and a polymer (a), but a polymer (b) dissolves. It is what can dissolve a polymer (b) by high concentration more at low temperature. And mixed churning is carried out and a polymer (b) is extracted until a polymer (b) fully dissolves the amount used as the weight ratio 2 with the thermoplastic polymer (b) of the solvent (c) which is a low-boiling point or high vapor pressure /1 – 50/1. In this way, the solvent (c) solution of the polymer (b) which the polymer (a) distributed which did not dissolve the polymer (a) but the polymer (b) dissolved in said solvent

(c) is obtained. From this solution, the polymer particle currently distributed is carried out a ** exception. It is process (b) more than [that washes the humid cake of the polymer (a) carried out the ** exception with a solvent (c).] .

[0054] In this way, by drying the humid cake of the obtained polymer (a) particle at temperature lower (when the melting point not existing) enough than the melting point or the glass transition point of a polymer (a), it is made mean particle diameter, and has specific mean particle diameter in 0.1–500 micrometers, and 0.3 or less relative standard deviation and a degree of sphericity obtain the globular form particle powder of 0.80 or more polymers (a).

[0055]

[Example] Although an example is given to below and this invention is more concretely explained to it, this invention is not limited to this.

[0056] The xylene was used as PP (polypropylene) and a washing solvent (c) as PBT (polybutylene terephthalate) and a thermoplastic polymer (b) as an example 1 thermoplasticity polymer (a). After carrying out homogeneity mixing of PBT (M-128; Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) 3kg, PP (J-106P; product made from Grand Polymer) 3kg, and the 10g (Irganox-1010; Ciba-Geigy make) of the hindered phenolic antioxidants with a Henschel mixer, melting kneading was carried out at 240 degrees C with the biaxial extruder of 35mmphi, and the pellet was obtained.

[0057] This pellet 200g and xylene 2kg were put into the autoclave of 4L, and heating churning was carried out at 130 degrees C for 1 hour. After filtering contents at the time of heat, the shower ring was carried out by 125 more-degree C xylene 1kg.

[0058] Reduced pressure drying of the residue was carried out at 50Pa and 80 degrees C for 5 hours, and 95.3g of polymer powder of a 200-mesh screen pass was obtained. The obtained powder checked that it was PBT by IR analysis. Measuring the particle size distribution of this particle using Horiba laser diffraction scattering type particle-size-distribution measuring device LA-500, that mean particle diameter was 3.1 micrometers in 20.1 micrometers and standard deviation. Furthermore, powder was observed with the optical microscope and it checked that a particle was a globular form.

[0059] Except having used PP (J-106P) 4kg as PBT (M-128) 1kg and a thermoplastic polymer (b) as an example 2 thermoplasticity polymer (a), the same actuation as an example 1 was performed, and 38.9g of polymer powder of a 200-mesh screen pass was obtained.

[0060] The obtained powder checked that it was PBT by IR analysis. Moreover, the mean particle diameter measured using Horiba laser diffraction scattering type particle-size-distribution measuring device LA-500 was 1.8 micrometers in 6.2 micrometers and standard deviation. Furthermore, powder was observed with the optical microscope and it checked that a particle was a globular form.

[0061] Benzyl alcohol was used as an example 3 thermoplasticity polymer (a) as PBT (M-124; Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) and a washing solvent (c) as PP (B-105; product made from Grand Polymer), and a thermoplastic polymer (b). PBT 4kg, PP 1kg, and Irganox-1010 After carrying out homogeneity mixing of the 10g with a Henschel mixer, melting kneading was carried out at 245 degrees C with the biaxial extruder of 35mmphi, and the pellet was obtained.

[0062] This pellet 200g and benzyl alcohol 3kg were put into the autoclave of 4L, and heating churning was carried out at 140 degrees C for 1 hour. After filtering contents at the time of heat, the shower ring was carried out by 135 more-degree C benzyl alcohol 1kg.

[0063] Reduced pressure drying of the residue was carried out at 30Pa and 50 degrees C for 5 hours, and 39.2g of polymer powder of a 200-mesh screen pass was obtained. The obtained powder checked that it was PP by IR analysis. Moreover, the mean particle diameter measured using Horiba laser diffraction scattering type particle-size-distribution measuring device LA-500 was 1.5 micrometers in 5.7 micrometers and standard deviation. Furthermore, powder was observed with the optical microscope and it checked that a particle was a globular form.

[0064] Except having used PBT (M-124) and 3.5kg as an example 4 thermoplasticity polymer (a) as acid denaturation PP (MH-250; Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) 1.5kg and a thermoplastic polymer (b), the same actuation as an example 3 was performed, and 52.6g of polymer powder of a 200-mesh screen pass was obtained.

[0065] The obtained powder checked that it was the acid denaturation PP by IR analysis. Moreover, the mean particle diameter measured using Horiba laser diffraction scattering type particle-size-distribution measuring device LA-500 was 0.2 micrometers in 0.7 micrometers and standard deviation. Furthermore, powder was

observed with the optical microscope and it checked that a particle was a globular form.

[0066] in addition, the impalpable powder of the thermoplastic polymer (a) obtained in each example — each — 0.3 or less relative standard deviation — it is — the degree of sphericity of WADERU — 0.90 or more — substantial — true — it was spherical.

[0067] Coarse grinding of the example of comparison 1PBT (M-128) was carried out with the hammer mill, it pulverized by micro PARUPE riser — further, and the PBT powder of a 200-mesh screen pass was prepared. The mean particle diameter measured using Horiba laser diffraction scattering type particle-size-distribution measuring device LA-500 is 12.5 micrometers in 23.8 micrometers and standard deviation, and the configuration contained impalpable powder 0.2 micrometers or less so much by the indeterminate form.

[0068] Example of comparison 2PP (J-105P) 100g and xylene 1kg were put into the autoclave of 4L, heating churning was carried out at 130 degrees C, and PP solution was prepared. After that, under high-speed churning, benzyl alcohol 2kg heated at 130 degrees C was added, and PP was deposited.

[0069] although reduced pressure drying of the residue was carried out at 30Pa and 50 degrees C for 5 hours and 72.9g of polymer powder of a 200-mesh screen pass was obtained, after cooling under churning and filtering after that — as a by-product — about 1cm — fibrous — much PP(s) were also obtained. The mean particle diameter of the powder measured using Horiba laser diffraction scattering type particle-size-distribution measuring device LA-500 was [10.7 micrometers and the standard deviation of powdered mean particle diameter] 4.5 micrometers. Although powder was furthermore observed with the optical microscope, a particle is an indeterminate form and contained many impalpable powder 0.2 micrometers or less.

[0070]

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention, spherical particles, such as a thermoplastic polymer with it difficult [to be stabilized and to obtain a spherical particle] especially high engineering plastics of solvent resistance, and thermoplastic elastomer, can be obtained comparatively easily. Therefore, it can be supplied economically stable again. Moreover, the spherical particle of the thermoplastic polymer obtained by this invention can be used suitable for the directions of various kinds, such as a coating, a charge of powder coating material, catalyst support, an additive, and cosmetics.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-176065

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 J 3/16

C 0 8 J 3/16

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-336780

(22) 出願日

平成 8 年(1996)12月17日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下 3 丁目35番58号

(72) 発明者 柳田 拓巳

大阪府泉大津市東助松町 3 - 3 - 31 - 407

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 球状ポリマー微粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】球状樹脂微粒子を安定して得ることが出来る簡便な方法を提供する。

【解決手段】次の(イ)～(ハ)の工程からなることを特徴とする球状ポリマー微粉末の製造方法。

(イ) 微粉末化する熱可塑性ポリマー(a)に他の1種類以上の熱可塑性ポリマー(b)を加えて熔融混練し、ポリマー(a)が分散相(島)、他のポリマー(b)がマトリックス(海)となる様な海島構造を持った樹脂組成物を得る。

(ロ) 該樹脂組成物を、ポリマー(a)は溶解せず、他ポリマー(b)が溶解するような溶媒(c)及び条件にて洗浄する。

(ハ) ポリマー(a)と溶媒(c)の混合物より、該溶媒(c)を除去し、球状微粉末を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(イ)～(ハ)の工程からなることを特徴とする球状ポリマー微粉末の製造方法。

(イ) 微粉末化する熱可塑性ポリマー(a)に他の1種類以上の熱可塑性ポリマー(b)を加えて熔融混練し、ポリマー(a)が分散相(島)、他のポリマー(b)がマトリックス(海)となる様な海島構造を持った樹脂組成物を得る。

(ロ) 該樹脂組成物を、ポリマー(a)は溶解せず、他ポリマー(b)が溶解するような溶媒(c)及び条件にて洗浄する。

(ハ) ポリマー(a)と溶媒の混合物より、該溶媒(c)を除去し、球状微粉末を得る。

【請求項2】 熱可塑性ポリマー(a)が結晶性ポリマーであることを特徴とする請求項1記載の球状ポリマー微粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、球状熱可塑性ポリマー微粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性ポリマー粒子の製造方法としては様々な方法が知られている。例えば、a) ボールミル、ジェットミル等を用いる機械的粉碎法、b) 乳化重合、非水系分散重合、シード乳化重合及び懸濁重合法等特殊な重合方法を用いて、重合性モノマーを粒子状に重合させる方法、c) スプレードライ法、d) ポリマーをそのガラス転移点や融点以上の高温で溶媒に溶解後、冷却することによってポリマーを晶析させる方法、e) ポリマーを溶媒に溶解後、該ポリマーの貧溶媒でありかつ該ポリマーの溶媒に相溶性のある溶媒を添加混合することによってポリマーを析出させる方法、f) ポリマーを溶媒に溶解して得られた溶液を、該ポリマーの貧溶媒でかつ該溶媒に非相溶性の溶媒中に添加混合し、強く攪拌させ分散状態とした後、該分散液中の溶媒を除去し、ポリマーを取り出す方法、g) ポリマーを溶媒に溶解して得られた溶液に、乳化剤の含有した水を攪拌下で添加しO/W型エマルジョンに乳化した後に、攪拌しながら有機溶媒を飛散させてポリマーを得る方法等ポリマーを溶媒に溶解させた後に析出させる化学的粉碎法等が挙げられる。

【0003】 上記a)～g)の方法の中で、比較的球状のポリマー微粉末が得られる方法としてはf)、g)が挙げられ、f)法については例えば、特公昭61-28688号、特開昭62-1728号、特開昭62-32124号等に開示され、g)法については例えば、特公平7-47643号等に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、熱可塑性ポリマーは、a)法の機械的粉碎では球状微粒子化す

ることが困難であり、また、b)～e)法においても、再現性に劣る、球状微粒子を得ることが困難である等の問題を有していた。

【0005】 また、f)法においては、攪拌の調整条件が複雑であること、粒子径の小さい球状微粉末を得るためにはポリマー溶液粘度を著しく低くする必要があり、有機溶媒を多量に使用する必要があること、特に本発明に適応される熱可塑性ポリマーにおいてはポリマー溶液の粘度が著しく高く実質的に球状微粒子を得ることは困難であること、等の欠点を有している。

【0006】 さらに、g)法においては、水溶性のポリマーは使用できないこと、また、水と相容する(水に溶解する)溶媒は使用できないこと、各種溶媒への溶解度が低いエンジニアリングプラスチックや熱可塑性エラストマー等への応用は、g)法の条件である100℃以下のポリマー溶液を得ることが不可能であったり、仮に可能であったとしても多量の溶媒が必要となり、球状粒子が得られない、乳化液が得られない等の問題が発生することより困難であること、等の理由により、実施可能なポリマーが一部非晶性ポリマー等に限定されるものであった。

【0007】 以上のように、熱可塑性ポリマー、特に耐溶剤性の高い結晶性ポリマーについては、未だ球状微粒子を安定して得ることが難しい状況にある。本発明は、このような熱可塑性ポリマーの球状微粒子を製造する方法に関するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、次の構成を有する方法にて目的とする熱可塑性ポリマーの球状微粒子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は次の工程を当該順序で行う発明を提供する。

【0009】 (イ) 微粉末化する熱可塑性ポリマー(a)に他の1種類以上の熱可塑性ポリマー(b)を加えて熔融混練し、ポリマー(a)が島、他のポリマー(b)が海となる様な海島構造を持った樹脂組成物を得る。

(ロ) 該樹脂組成物を、ポリマー(a)は溶解せず、他ポリマー(b)が溶解するような溶媒(c)及び条件にて洗浄する。

(ハ) ポリマー(a)と溶媒の混合物より、該溶媒(c)を除去し、必要に応じて溶媒除去前後に分級処理を行うことによって、球状微粉末を得る。

【0010】 尚、本発明におけるポリマー(a)とポリマー(b)とからなる樹脂組成物においては、ポリマー(a)が分散相、ポリマー(b)がマトリックス相となる。本発明では、この分散相を島、マトリックス相を海と呼ぶ。

【0011】 本発明に使用する熱可塑性ポリマー(a)は、微粉末化すべき方のポリマーであり、基本的に、上記工程(ロ)の洗浄条件において後述する溶媒(c)に実

質的に溶解しないものであればよく、具体的には、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレンブタジエン共重合体、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、ポリアセタール、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリマー、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、及びそれらの変性物、共重合体、混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0012】最終的に得られる、熱可塑性ポリマー

(a) 微粒子集合体からなる微粉末の耐溶剤性を考慮すると、これらのポリマーの中では、結晶性ポリマーが好ましく、特にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が好ましい。

【0013】本発明に使用する他の熱可塑性ポリマー(b)は、上記工程(ロ)の洗浄条件において後述する溶媒(c)に溶解する必要があり、かつ熱可塑性ポリマー(a)と非相容であることが必要である。

【0014】本発明において、非相容とは、マクロレベルでは混合されている様に見えても、ポリマー(a)とポリマー(b)とが分子レベルでは完全に混合されていないことを意味する。相容、すなわちポリマー(a)とポリマー(b)とが分子レベルで完全に混合されている場合には、ポリマー(b)は容易には溶媒(c)で抽出できない。この状態以外の状態全てを総称して、非相容という。本発明においては、ポリマー(a)とポリマー(b)からなる樹脂組成物の全体全てが、非相容でなく*

表 1

	ポリマー (a)	ポリマー (b)
1	ポリブチレンテレフタレート	ポリプロピレン
2	ポリフェニレンスルフィド	ポリプロピレン
3	酸変性ポリプロピレン	ポリブチレンテレフタレート
4	ナイロン-6,6	ポリスチレン
5	ポリフェニレンエーテル	ポリアクリル酸
6	スチレンブタジエンラバー	ポリアクリル酸

【0020】本発明に使用する溶媒(c)は、上記工程(ロ)の洗浄条件において、熱可塑性ポリマー(a)を溶

*ともよく、非相容部分が含まれていればよい。本発明において、非相容という状態には、非相溶のポリマー(a)と(b)とが、相溶化剤によって、相容までいかなが相溶している状態をも含む。

【0015】ポリマー(b)としては、具体的には、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレンブタジエン共重合体、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、ポリアセタール、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリマー、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、及びそれらの変性物、共重合体、混合物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0016】また、これらの熱可塑性ポリマー(b)は、熱可塑性ポリマー(a)の種類により、融点、軟化点、混練温度での熔融粘度、相溶性を考慮した上で、適宜選択される。

【0017】ポリマー(a)とポリマー(b)とが非相容となる様に各々を選択すると、それらを熔融混練した樹脂組成物は、ポリマー(b)からなるマトリック相にポリマー(a)分散相が形成された、海島構造を呈する様になる。

【0018】ここで比較的海島構造を容易に形成する様なポリマー(a)及び(b)の組み合わせとしては、例えば、次の様な対が挙げられる。以下の1-4の場合におけるポリマー(a)は、代表的な結晶性ポリマーの例である。

【0019】

【表1】

解せず、他の熱可塑性ポリマー(b)を溶解するようなものであれば特に限定されない。溶媒(c)は、ポリマー

(b)のみを選択的に溶解するものであることが好ましい。具体的には、例えば水；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール等のアルコール類；硝酸、酢酸、プロピオン酸等カルボン酸及びフェノール等の有機酸類；酸、アルカリ、その他の電解質を含む水溶液やアルコール溶液；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、キシレン等の炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素、 α -クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素類；ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類及びその水溶液；トリエチルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-シクロヘキシルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ピリジン、ピロリジン、ピペリジン等のアミン、アミド類；その他ジメチルスルホキシド等及びこれらの混合物が挙げられる。また、ここでいう溶媒とは、上記工程(ハ)の洗浄条件において流動するものであればよく、例えばビフェニル、ジフェニルスルホン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等、常温で固体のモノマー、オリゴマー、ポリマー等も使用可能である。

【0021】溶媒(c)は、より低温でポリマー(b)のみをより高濃度で溶解出来るものであって、かつ低沸点又は高蒸気圧であるものを、使用量がより少量で済むものをを用いるのが、後述する洗浄工程(ロ)の条件をより簡便とし緩和できる点から、またポリマー(a)微粉末の生産性の点からも好適である。

【0022】好適な溶媒(c)は、それにポリマー(b)を混合し、必要であれば加熱等をしてみれば容易に選択出来る。ポリマー(b)の種類により、好適な溶媒(c)は適宜選択可能であるが、例えばポリマー(b)が、アクリル系樹脂の場合には、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル等が、ポリアルキレンテレフタレートの場合には、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等が、ポリオレフィンの場合は、トルエン、キシレン等、ポリスチレンの場合は、トルエン、ポリアクリル酸の場合は、低級アルコールが、各々好適である。

【0023】溶媒(c)としては、前記した条件のみならず、さらに、毒性や環境への悪影響が出来るだけ低い点を考慮して選択できれば最も好ましい。大量に溶剤を取り扱う場合には、極力クローズドシステムとして回収するのがよい。

【0024】本発明では、最初に工程(イ)にて、ポリ

マー(a)と(b)とを熔融混練して、海島構造の樹脂組成物が調製される。樹脂組成物が海島構造を呈するかどうかは、それらを適宜熔融混練してみればよく、容易に確認できるが、例えば次の様な技術的観点を尺度として、条件の選択が可能である。

【0025】本発明に使用する熱可塑性ポリマー(a)/(b)の重量比は、各々のポリマーの比重にもよるが、 $5/95 \sim 80/20$ とすることが好ましく、 $10/90 \sim 70/30$ とすることがより好ましい。重量比が $5/95$ より小さくなると、目的とする球状微粒子ポリマーの収率が小さくなるため好ましくなく、逆に $80/20$ より大きくなると、熱可塑性ポリマー(a)を島とする海島構造が得られにくくなり好ましくない。

【0026】本発明に使用する熱可塑性ポリマー(a)、(b)について、本発明の工程(イ)の熔融混練時の条件における両ポリマーの熔融粘度比は、特に制限されるものではない。しかしながら、ポリマー(a)、(b)の重量比が $70/30 \sim 80/20$ の範囲にある場合においては、本発明の工程(イ)の熔融混練時の条件における両ポリマーの熔融粘度比は、 $1/1$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $3/1$ 以上である。すなわち、一般的には、該条件下における熱可塑性ポリマー(a)の熔融粘度は、熱可塑性ポリマー(b)の熔融粘度よりも高い方が好ましい。しかしながら、ポリマー粒子径をコントロールする上で、この熔融粘度比を意識的に逆転させることもあり得る。

【0027】本発明の工程(イ)の熔融混練は、バッチ式、連続式いずれの方法でもよく、バッチ式では例えばブラベンダー等、連続式では、ベント有していてもよい、一軸押出機、二軸押出機等が好ましく用いられる。勿論、工程(イ)を行うに先立って、両ポリマーを、熱履歴のかからない状態、例えば常温にて予備混合しておいてもよい。

【0028】本発明の工程(イ)では熔融状態にて、両ポリマーの混練が行われる。この熔融混練温度は使用する熱可塑性ポリマー(a)、(b)の両方の融点(融点を持つ場合)もしくはガラス転移温度(融点を持たない場合)より高い温度である必要があり、各ポリマーの組み合わせによって適した温度があるが、一般に本条件を満たす最低温度 $+5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。熔融混練温度が高すぎると、一方もしくは両方のポリマーが熱分解を起こす可能性があり、好ましくない。両ポリマーの融点又はガラス転移点の温度差が著しく大きい場合において、より低い分解温度を有するポリマーの熱分解を極力防止するために、必要であれば、酸化防止剤等を両ポリマーに含ませることも出来る。熔融混練時間は、特に制限されるものではないが、通常1分～2時間である。

【0029】この様にして得られた海島構造を有する、ポリマー(a)と(b)とからなる樹脂組成物は、次の洗浄工程(ロ)で、ポリマー(a)と極少量の溶媒

(c)の混合物〔実質的にポリマー(a)のみ〕と、ポリマー(b)と大部分の溶媒(c)との混合物とに分けられる。

【0030】洗浄工程(ロ)の溶媒(c)及び条件は、用いるポリマー(a)及び(b)により、適宜選択されるものである。通常は、海島構造の樹脂組成物を溶媒(c)中で攪拌することにより行うことが出来る。必要であれば、それを加圧状態で行うことも可能である。低温少量の溶媒(c)にて、充分な洗浄が行えない場合には、さらに例えば溶媒使用量を増量したり、ポリマー(b)の溶媒(c)の溶解度がより高くなる温度条件を選択したり、洗浄回数を増やしたり、それらを組み合わせたりすることにより、より短時間で充分な洗浄を行うことが出来る。

【0031】本発明の工程(ロ)の洗浄工程を、例えばバッチ式で行う場合、使用する溶媒(c)の量は、熱可塑性ポリマー(b)との重量比で1/1~100/1が好ましく、2/1~50/1がより好ましい。溶媒量がこれよりも少ないと、熱可塑性ポリマー(b)が十分に分離できず好ましくなく、溶媒量がこれよりも多いと溶媒の回収に多大なコストが必要となるため好ましくない。しかしながら、熱可塑性ポリマー(b)の溶媒(c)への溶解度が低い場合には、溶媒量はこれよりも多くすることが出来る。また、この様な洗浄工程を2回以上繰り返し行うことは、洗浄効率を向上させる等の意味で好ましい手段である。

【0032】本発明の工程(ロ)の洗浄温度は、特に制限されないが、球形の微粒子を得る上で好ましくは熱可塑性ポリマー(a)が実質的に流動しない温度である。例えば耐圧容器中で洗浄を行えば、溶媒(c)の沸点以上の温度であってもかまわない。一般的に、熱可塑性ポリマー(a)の融点(融点を持つ場合)もしくはガラス転移温度(融点を持たない場合)より10℃以上低い温度であることが好ましい。洗浄温度がこれよりも高いと、球状微粒子化した熱可塑性ポリマー(a)が融着を起こすために好ましくない。洗浄時間は、制限されるものではないが、通常3分~4時間であり、この範囲から極力短時間となる様に選択される。

【0033】尚、本発明の工程(ロ)の洗浄工程は、バッチ式、連続式等いずれの方法で行ってもかまわない。

【0034】この様にして工程(ロ)では、溶媒(c)とポリマー(a)との混合物が得られるが、混合物と言っても、上記した通り、溶媒(c)は極少量となるのが一般的である。同時に、ポリマー(b)の溶媒(c)溶液も得られる。

【0035】上記工程(ロ)にて得られたポリマー(a)と溶媒(c)との混合物は、次の工程(ハ)で溶媒(c)が完全に除去され、ポリマー(a)の球状微粒子からなる微粉末が得られる。

【0036】本発明の工程(ハ)の溶媒除去工程は、前

記混合物中の溶媒(c)の含有量にもよるが、溶媒(c)が除去される条件で行われる。この工程(ハ)は、例えばメッシュ、ろ布等によるろ過、遠心分離、常圧、減圧下での蒸留等の分離工程や常圧、減圧下での乾燥工程等からなり、通常は、後者の乾燥工程のみでよいが、これら分離工程及び乾燥工程は組み合わせて行うことができる。また、この溶媒除去工程後、熱可塑性ポリマー(b)が残存し、本来の熱可塑性ポリマー(a)の性質が損なわれるような場合には、再び工程(ロ)に戻って洗浄を繰り返してもよい。

【0037】本発明の工程(ロ)及び(ハ)の工程中には、熱可塑性ポリマー(b)を含む溶媒(c)の溶液が得られる。ここで得られた溶液は、好適にはさらにメッシュ、ろ布等によるろ過、遠心分離、常圧、減圧下での蒸留等の工程を経て、溶媒(c)と熱可塑性ポリマー(b)とに分離される。また、分離された溶媒(c)及び熱可塑性ポリマー(b)は、それぞれ洗浄溶媒、海成分となる熱可塑性ポリマーとして再生利用され得る。また、回収熱可塑性ポリマー(b)中に一部熱可塑性ポリマー(a)が、回収溶媒(c)中に一部各熱可塑性ポリマーが混在することがあるが、工程的にもしくは物性的に問題とならない範囲であれば、そのまま使用することも可能である。

【0038】さらに、工程(ロ)で用いた溶媒(c)は、ポリマー(a)を溶解しない低沸点有機溶媒や水に予め置換してから除去することもできる。

【0039】本発明は、上記工程(イ)~(ハ)をこの順に行うことを必須とし、これら工程のみで、十分に球形度が高く、粒子径分布が狭い単分散のポリマー微粒子を得ることが出来るが、必要であれば、溶媒除去前後、例えば工程(イ)の終了後かつ工程(ハ)の実施前、及び/又は工程(ハ)終了後に、分級処理を更に行う様にしてもよい。

【0040】即ち、本発明の工程(イ)~(ハ)によって得られた球状微粒子の熱可塑性ポリマー(a)は、結果的に、一部球状でない粗大な粒子を含む場合がありうるため、必要に応じて分級処理を行うことができる。この分級処理は、メッシュ等を用いて行われるが、乾燥した状態、溶媒を含んだ状態いずれにおいても行うことができる。また、分級された後の残査は、再び溶融混練用の原料として再利用できる。

【0041】ポリマー(a)と溶媒(c)とからなる混合物から、溶媒(c)を除去するに当たっては、溶媒(c)の含まれる量にもよるが、例えば熱風乾燥、減圧乾燥、スプレードライヤー等の手段を採用できる。

【0042】本発明の工程(イ)~(ハ)を行う際、必要に応じて、例えば顔料、染料、酸化防止剤、滑材、帯電防止剤、可塑剤、相溶化剤等の各種添加剤を必要量添加してもかまわない。特に酸化防止剤は、最終ポリマー(a)微粉末の着色防止や劣化防止や、熱可塑性ポリマー(b)の再利用の観点からも加える方が好ましい。酸

化防止剤は、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系、チオール系等、使用する熱可塑性ポリマーの種類によって適宜選択され、また併用され得る。また、得られた球状微粒子の表面に、シリカやアルミナ等の超微粉末を吸着あるいは付着させることによって分散性や流動性を向上させることも可能である。

【0043】本発明では、任意の特定粒子径の球形の熱可塑性ポリマー(a)の微粒子粉末が、より容易に製造出来る。具体的には、平均粒子径にして、0.1~500 μ mの範囲で特定粒子径となる様にすることができ

10

る。あまり細かい超微粒子は、大気中に粉塵として浮遊しやすく、あまり大きくとも広範は使用用途にそのまま適用しにくくなるので、上記した範囲であることは有用である。

【0044】具体的に得られた熱可塑性ポリマー(a)粒が、球形微粒子か否かは、例えばワーデルの実用球形度で定義することができる。ここで、ワーデルの実用球形度とは、粒の投影面積に等しい面積を持つ円の直径と粒子の投影像に外接する最小円の直径との比で表される値である。

【0045】ワーデルの実用球形度測定法は例えば次のようにして行われる。最初にスライドガラス上に、ポリマー(a)粒を適量とり、個々の粒が相互に接触したり重ならないように分散させる。これら粒をビデオマイクロスコープ(KEYENCE社製)により、CRT画面上に適当な倍率にて写し出す。投影面積の測定値を基に等しい面積に対応する円の直径を算出する。

【0046】一方、このCRT画面をそのまま写真投影し、粒の投影像に外接する最小円の直径を作図より求める。上記の比の値をランダムに選んだ粒100個について計算し、その平均値を球形度として採用する。

【0047】したがってワーデルの球形度1.00とは真球を意味するものであり、値が小さくなるに従って不定形度が増すことになる。一般にワーデルの球形度が0.75以上であれば、その粒子は球形とみなすことができるが、本方法にて製造したポリマー(a)粒の球形度は0.80以上の値を示す。従って、球形微粒子といえる。球形度が高いほど、微粒子粉末の流動性はより良好となる。

【0048】一方、粒子径のばらつきを表す指数として、標準偏差が挙げられる。しかし、この値は平均粒子径が異なる場合単純に比較できない。そこで、粒子径のばらつきを比較する際には、標準偏差を粒子径の算術平均値で除した値、即ち相対標準偏差(変動係数)を用いることが出来る。この値が0に近いほど単分散に近づく事を示す。本発明方法により相対標準偏差0.3以下の粒子の製造が可能である。

【0049】本発明によって得られた熱可塑性ポリマーの球状微粒子は、塗料、パウダーコーティング用材料、触媒担体、添加剤、化粧品等各種方面に好適に利用する

ことができる。

【0050】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施形態を好適な実施態様に基づいて説明する。本発明の好適な実施態様は、上記で詳細に説明した各技術的事項の好ましい条件を全て結合することによって実施可能であるが、具体的には、次の通りである。

【0051】まず結晶性の熱可塑性ポリマー(a)と、それとは非相容の異種の熱可塑性ポリマー(b)とを、(a)/(b)重量比=10/90~70/30となる様に選択し、熱履歴のかかからない状態で予備混合する。

【0052】次いで、ポリマーの両方が熱分解しにくい、ポリマー(a)及び(b)の両方が溶解する最低温度+5℃から+50℃の範囲で、10~60分間熔融混練して、ポリマー(a)が分散相(島)、ポリマー(b)がマトリックス相(海)のポリマーアロイからなる海島構造を有する樹脂組成物を得る〔以上工程(i)。〕。

20 【0053】上記工程(i)で得た樹脂組成物と、ポリマー(a)を溶解せず、ポリマー(b)が溶解する、より低温でポリマー(b)のみをより高濃度で溶解出来るものであって、かつ低沸点又は高蒸気圧である溶媒(c)の熱可塑性ポリマー(b)との重量比2/1~50/1となる量とを、ポリマー(b)が十分に溶解するまで、混合攪拌して、ポリマー(b)を抽出する。こうして、ポリマー(a)は溶解しておらず、ポリマー(b)のみが前記溶媒(c)に溶解した、ポリマー(a)が分散したポリマー(b)の溶媒(c)溶液を得る。この溶液から、分散しているポリマー微粒子を濾別する。濾別されたポリマー(a)の湿潤ケーキを、溶媒(c)で洗浄する〔以上工程(ii)。〕。

30

【0054】こうして得られたポリマー(a)微粒子の湿潤ケーキを、ポリマー(a)の融点又はガラス転移点(融点が存在しない場合)より十分に低い温度で乾燥することにより、平均粒子径にして、0.1~500 μ mの範囲で特定平均粒子径を有し、相対標準偏差0.3以下かつ球形度が0.80以上のポリマー(a)の球形微粒子粉末を得る。

【0055】

40

【実施例】以下に実施例を挙げ本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0056】実施例1

熱可塑性ポリマー(a)としてPBT(ポリブチレンテレフタレート)、熱可塑性ポリマー(b)としてPP(ポリプロピレン)、洗浄溶媒(c)としてキシレンを用いた。PBT(M-128;大日本インキ化学工業(株)製)3kg、PP(J-106P;グランドポリマー(株)製)3kg及びヒンダードフェノール系酸化防止剤(Irquanox-1010;チバ・ガイギー(株)製)10gをヘンシェ

50

ルミキサーで均一混合した後、35mmφの2軸押出機にて240℃で熔融混練してペレットを得た。

【0057】このペレット200g及びキシレン2kgを4Lのオートクレーブに入れ、130℃にて1時間加熱攪拌した。内容物を熱時ろ過した後、さらに125℃のキシレン1kgでシャワーリングした。

【0058】残査を50Pa、80℃にて5時間減圧乾燥し、200メッシュスクリーンパスのポリマー粉末95.3gを得た。得られた粉末はIR分析にて、PBTであることを確認した。この粒子の粒度分布を堀場製作所レーザー回折散乱式粒度分布測定装置LA-500を用いて測定し、その平均粒径は20.1μm、標準偏差3.1μmであった。さらに粉末を光学顕微鏡で観察し、粒子が球形であることを確認した。

【0059】実施例2

熱可塑性ポリマー(a)としてPBT(M-128)1kg、熱可塑性ポリマー(b)としてPP(J-106P)4kgを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行い、200メッシュスクリーンパスのポリマー粉末38.9gを得た。

【0060】得られた粉末はIR分析にて、PBTであることを確認した。また、堀場製作所レーザー回折散乱式粒度分布測定装置LA-500を用いて測定された平均粒径は、6.2μm、標準偏差1.8μmであった。さらに粉末を光学顕微鏡で観察し、粒子が球形であることを確認した。

【0061】実施例3

熱可塑性ポリマー(a)としてPP(B-105; グランドポリマー(株)製)、熱可塑性ポリマー(b)としてPBT(M-124; 大日本インキ化学工業(株)製)、洗浄溶媒(c)としてベンジルアルコールを用いた。PBT4kg、PP1kg及びIrqanox-1010 10gをヘンシェルミキサーで均一混合した後、35mmφの2軸押出機にて245℃で熔融混練してペレットを得た。

【0062】このペレット200g及びベンジルアルコール3kgを4Lのオートクレーブに入れ、140℃にて1時間加熱攪拌した。内容物を熱時ろ過した後、さらに135℃のベンジルアルコール1kgでシャワーリングした。

【0063】残査を30Pa、50℃にて5時間減圧乾燥し、200メッシュスクリーンパスのポリマー粉末39.2gを得た。得られた粉末はIR分析にて、PPであることを確認した。また、堀場製作所レーザー回折散乱式粒度分布測定装置LA-500を用いて測定された平均粒径は、5.7μm、標準偏差1.5μmであった。さらに粉末を光学顕微鏡で観察し、粒子が球形であることを確認した。

【0064】実施例4

熱可塑性ポリマー(a)として酸変性PP(MH-25

0; 大日本インキ化学工業(株)製)1.5kg、熱可塑性ポリマー(b)としてPBT(M-124)、3.5kgを用いたこと以外は実施例3と同様の操作を行い、200メッシュスクリーンパスのポリマー粉末52.6gを得た。

【0065】得られた粉末はIR分析にて、酸変性PPであることを確認した。また、堀場製作所レーザー回折散乱式粒度分布測定装置LA-500を用いて測定された平均粒径は、0.7μm、標準偏差0.2μmであった。さらに粉末を光学顕微鏡で観察し、粒子が球形であることを確認した。

【0066】尚、各実施例で得た熱可塑性ポリマー(a)の微粉末はいずれも、相対標準偏差0.3以下で、ワーデルの球形度も0.90以上で実質的に真球状であった。

【0067】比較例1

PBT(M-128)をハンマーミルで粗粉碎し、さらにミクロバルベライザーで微粉碎して200メッシュスクリーンパスのPBTパウダーを調製した。堀場製作所レーザー回折散乱式粒度分布測定装置LA-500を用いて測定された平均粒径は、23.8μm、標準偏差12.5μmであり、その形状は不定形で0.2μm以下の微粉末を多量に含んでいた。

【0068】比較例2

PP(J-105P)100g及びキシレン1kgを4Lのオートクレーブに入れ、130℃にて加熱攪拌しPP溶液を調製した。その後高速攪拌下、130℃に加熱したベンジルアルコール2kgを添加し、PPを析出させた。

【0069】その後攪拌下冷却し、ろ過した後、残査を30Pa、50℃にて5時間減圧乾燥し、200メッシュスクリーンパスのポリマー粉末72.9gを得たが、副生成物として1cm程度の繊維状PPも多数得られた。堀場製作所レーザー回折散乱式粒度分布測定装置LA-500を用いて測定された粉末の平均粒径は、粉末の平均粒径は10.7μm、標準偏差は4.5μmであった。さらに粉末を光学顕微鏡で観察したが、粒子は不定形であり0.2μm以下の微粉末を多く含んでいた。

【0070】

【発明の効果】本発明の方法によれば、球状微粒子を安定して得ることが難しい、熱可塑性ポリマー、特に耐溶剤性の高いエンジニアリングプラスチック、熱可塑性エラストマー等の球状微粒子を比較的容易に得ることが出来る。従って、それを安定的にまた経済的に供給することができる。また、本発明によって得られた熱可塑性ポリマーの球状微粒子は、塗料、パウダーコーティング用材料、触媒担体、添加剤、化粧品等各種方面に好適に利用することができる。